



TITLE:

リチウムイオン電池オリビン型正極の充放電中非平衡状態の理解(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

佐藤, 吉宣

CITATION:

佐藤, 吉宣. リチウムイオン電池オリビン型正極の充放電中非平衡状態の理解. 京都大学, 2016, 博士(エネルギー科学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19823>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2017-03-18に公開; 許諾条件により要旨は2017-03-18に公開

(続紙 1)

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	佐 藤 吉 宣
論文題目	リチウムイオン電池オリビン型正極の充放電中非平衡状態の理解		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、リチウム二次電池正極材料として、高い安全性、耐久性能、資源的安定性の観点から車載用途への応用が期待されるオリビン型正極材料 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}$、Mn)を取り上げ、実用電源システムとしての高度利用を目指して、充放電反応における速度論的優先状態を明らかにするために、(1)充放電直後の非平衡状態からの緩和解析および(2)電池反応中の非平衡状態の <i>in-situ</i> 測定を行い、得られたデータについて論じた結果をまとめたもので、8章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、リチウムイオン二次電池の構成や動作原理、オリビン型正極材料の性質をまとめており、充放電によるリチウムの濃度変化に伴い、リチウムを多量に含む相(リチウムリッチ相)とリチウムを少量しか含まない相(リチウムリーン相)の2相共存状態で電池充放電反応が進行する機構を述べている。その後、本研究で用いた実験手法や拡散や緩和の原理について概説するとともに、2相共存におけるスピノーダル分解に基づいた反応モデルについて自由エネルギー曲線を用いて説明している。また最後に、各章の内容について述べている。</p> <p>第2章では、電気化学的リチウム脱離および挿入直後における速度論的に有利な構造から、平衡論的に安定な構造へと変化する構造緩和の過程について、XRD-Rietveld 法を用いて LiFePO_4 と LiCoO_2 で行った先行研究を説明し、緩和解析法の速度論的優先状態の理解への有効性を示している。</p> <p>第3章では XRD-Rietveld 法を用いた緩和解析をオリビン正極 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ の2相共存領域へと適用し、電気化学的リチウム脱離および挿入後に生じる結晶構造緩和を2相のモル分率をパラメータとして議論した。その結果、リチウム挿入時および脱離時のいずれもリチウムリーン相が速度論的に有利な相として形成し、緩和とともに熱力学的に安定なリチウムリッチ相へと相変化が進行することを明らかにした。これは LiFePO_4 の先行研究で得られた結果とは異なるもので、遷移金属が Fe と Mn とで電池反応中の速度論的優先状態が異なることを示した。</p> <p>第4章では $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ 正極物質の2相共存領域における緩和過程の XRD プロファイルについて、リチウムリッチおよびリーン相の回折ピーク部分だけでなく、ピーク中間のバックグラウンド強度変化も詳細に調べた。その結果、緩和にお</p>			

ける相分離の挙動がスピノーダル分解と核発生・結晶成長が混在した挙動であることを明らかにした。

第5章においては、4 V 領域で行ってきた緩和解析を $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ の 3.5 V 領域まで拡張した。XRD-Rietveld 法から、この領域の充放電反応は 1 相で生じる反応ではなく、極めて格子定数の近い 2 相共存反応であることを示した。リチウム拡散に有利な第 2 相を形成し反応を進行させるモデルを提案し、最後に体積変化と遷移金属イオンの価数分布について議論している。

第6章では、TOF 中性子回折法と放射光 X 線回折法により LiFePO_4 の非平衡状態を詳細に調べ、基本的に第2章の先行研究で提案されたモデルに従って緩和が進行することを確かめた。

第7章では、 LiFePO_4 の回折ピークプロファイルがリチウム挿入時と脱離時で異なることに着目し、in-situXRD および in-situXAFS 実験を行った。その結果、リチウム脱離過程ではリチウムリッチ相およびリチウムリーン相が一定の組成をもちながら反応が進行するのに対し、リチウム挿入過程ではリチウムリッチ相はその一部にリチウム欠損を含み、リチウムリーン相は一部にリチウム過剰の組成を含む状態を形成しながら反応が進行することを明らかにした。またこの反応モデルに基づいて充放電過程の過電圧の変化を説明し、自由エネルギー曲線を用いてこれらの挙動をまとめた。

第8章では総括として、本論文で得られた成果について要約している。またオリビン型正極材料の応用に向けた充放電状態への理解による将来研究展望を述べている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、車載用リチウム二次電池の正極材料として有望なオリビン型構造の LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$)の高度利用を目指し、充放電時における非平衡状態について研究を行った結果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ の電気化学的リチウム挿入および脱離後の試料について、リチウムリッチおよびリチウムリーンの2相共存反応を仮定して XRD-Rietveld 解析を行った結果、リチウム挿入時および脱離時のいずれにおいてもリチウムリーン相が速度論的に有利な相として形成し、緩和とともに熱力学的に安定なリチウムリッチ相に相変化することがわかった。このことから LiFePO_4 の結果と比べて、遷移金属イオンの種類によって充放電状態に形成する相が異なると結論づけている。また、緩和時の相分離がスピノード分解と核発生・結晶成長が混在した挙動であることも推測している。

2. $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ のより Li 濃度の高い 3.5 V 領域では、1 相で充放電反応が進行するのではなく、非常に構造の類似した 2 相共存反応であることを明らかにした。また、格子体積の変化と遷移金属カチオンの価数分布についても議論した。

3. TOF 中性子回折および放射光 X 線回折により LiFePO_4 の緩和挙動が既報の XRD による結果と整合性をもつことを確かめ、さらに in-situ XRD および in-situ XAFS を用いてリチウムの脱離・挿入過程を詳細に調べた結果、リチウム脱離過程では組成の決まったリチウムリッチ相からリーン相へ相変化するのに対し、挿入過程では一部にリチウム欠損を含むリチウムリッチ相とリチウム過剰なリチウムリーン相を形成して反応が進行することを明らかにした。これに基づいて、充放電過程の過電圧の変化を説明した。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 24 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 平成 29 年 3 月 18 日以降